



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012128029/28, 05.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.07.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2014 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 10.05.2014 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4641032 A, 03.02.1987. RU 2413203 C1, 27.02.2011. RU 2080568 C1, 27.05.1997. US 4599512 A, 08.07.1986. US 4198568 A, 15.04.1980. US 4236071 A, 25.11.1980. JP 2008249328 A, 16.10.2008.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленские горы, 1,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Центр трансфера
технологий, О.Г. Дьяченко

(72) Автор(ы):

**Ширшин Евгений Александрович (RU),
Калмыков Степан Николаевич (RU),
Фадеев Виктор Владимирович (RU),
Будылин Глеб Сергеевич (RU),
Петров Владимир Геннадиевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова" (МГУ) (RU)**

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ УРАНА (VI)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области мониторинга природных и технологических вод и предназначено для определения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI) в водных растворах, что необходимо, в частности, для оптимизации процесса добычи урана методом подземного выщелачивания. Способ заключается в облучении объема исследуемого образца наносекундными импульсами лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне и последующей регистрации зависимости интенсивности сигнала флуоресценции смеси от интенсивности лазерного

излучения и времени задержки строба приемника относительно лазерного импульса. В качестве источника лазерного излучения может быть использован АИГ:Nd лазер с преобразованием частоты излучения в четвертую гармонику (длина волны 266 нм) с максимальной энергией в импульсе не менее 1 мДж. В качестве системы регистрации сигнала флуоресценции может быть использована стробируемая наносекундными импульсами ПЗС камера, присоединенная к спектральному прибору (полихроматору). Изобретение обеспечивает повышение точности определения. 4 з.п. ф-лы, 6 ил.

RU 2 515 193 C2

RU 2 515 193 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012128029/28, 05.07.2012

(24) Effective date for property rights:
05.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: 05.07.2012

(43) Application published: 10.01.2014 Bull. № 1

(45) Date of publication: 10.05.2014 Bull. № 13

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Lennskie gory, 1,
Moskovskij gosudarstvennyj universitet imeni M.V.
Lomonosova, Tsentr transfera tekhnologij, O.G.
D'jachenko

(72) Inventor(s):

Shirshin Evgenij Aleksandrovich (RU),
Kalmykov Stepan Nikolaevich (RU),
Fadeev Viktor Vladimirovich (RU),
Budylin Gleb Sergeevich (RU),
Petrov Vladimir Gennadievich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij
gosudarstvennyj universitet imeni M.V.
Lomonosova" (MGU) (RU)

(54) **METHOD TO DETERMINE PARTIAL CONCENTRATIONS OF PHYSICAL-CHEMICAL FORMS OF URANIUM (VI)**

(57) Abstract:

FIELD: measurement equipment.

SUBSTANCE: invention relates to the field of monitoring of natural and process waters and is designed to determine partial concentrations of physical-chemical forms of uranium (VI) in aqueous solutions, which is necessary, in particular, for optimisation of the process of uranium extraction by method of underground leaching. The method consists in radiation of the volume of the investigated sample with nanosecond pulses of laser radiation in ultraviolet range and subsequent registration of dependence of intensity of a signal of mixture fluorescence on intensity of laser radiation

and time of delay of receiver strobe relative to the laser pulse. The source of the laser radiation may be a AIG: Nd laser with conversion of the radiation frequency into the fourth harmonics (wave length 266 nm) with maximum energy in the pulse of at least 1 mJ. The system for registration of the fluorescence signal may be a CCD-chamber strobed by nanosecond pulses and connected to a spectral device (polychromator).

EFFECT: invention provides for increased accuracy of detection.

5 cl, 6 dwg

Изобретение относится к области мониторинга природных и технологических вод и предназначено для определения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI) в их смеси. Изобретение касается контроля видообразования и миграции урана (VI), являющегося экотоксикантом, в природных водах, а также контроля видообразования урана (VI) в технологической водной среде в процессе добычи его методом подземного выщелачивания, для оптимизации эффективности (кпд экстракции урана) которого необходимы знание закономерностей видообразования и оперативная информация о парциальных концентрациях физико-химических форм урана (VI) в их смеси.

Известен способ определения состава смеси форм урана (VI) методом EXAFS-анализа (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) [P.G.Alien et al., Investigation of Aquo and Chloro Complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Inorg. Chem., 1997, v.36 (21), 4676-4683]. Недостатками данного способа являются сложность и дороговизна аппаратуры, необходимой для его реализации, трудности, возникающие при интерпретации получаемых данных в связи с тем, что данный метод предоставляет усредненный по всем компонентам спектр, и необходимость в большой концентрации урана в смеси (10^{-3} моль/л) для возможности проведения анализа.

Известен способ определения состава смеси форм урана (VI) методом электроспрей ионизационной масс-спектрометрии [Moulin C. Speciation of Uranium by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Comparison with Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. Applied spectroscopy, 2000, v.54 (6), 843-848]. Недостатком данного способа является зависимость результатов от условий проведения эксперимента (конического напряжения, скорости протекания газа, температуры) и низкая на данный момент чувствительность (10 мг/литр), недостаточная для детектирования урана в сточных водах.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ [P.Mauchien, P.Cauchetier. Process for the determination of traces of uranium in solution by time resolution spectrofluorimetry. US Patent no. 4,641,032 (February 3, 1987); G. Geipel et al. Uranium (VI) sulphate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), Radiochimica Acta, 1996, v.75, 199-204; U. Gabriel et al. Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy Journal of Colloid and Interface Science, 2001, v.239, 358-368], включающий облучение объема исследуемой смеси лазерными импульсами и регистрацию сигнала флуоресценции в микросекундном временном диапазоне. Для определения состава смеси используется селекция физико-химических форм урана по времени жизни их возбужденных состояний. При этом используется тот факт, что времена жизни возбужденных состояний координационных соединений урана (VI) в воде определяются, в основном, скоростью нерадиационной дезактивации и сильно зависят от типа соединения, меняясь в диапазоне 1-300 мкс. Значения времен жизни возбужденных состояний физико-химических форм урана (VI) на несколько порядков превышают значения времен жизни для органических соединений, которые потенциально могут находиться в исследуемом объеме, что позволяет отсеять паразитные сигналы (флуоресценцию органических примесей и рассеянное возбуждающее излучение) с помощью временной селекции. Парциальные концентрации в данном методе определяются из пропорциональных им амплитуд вкладов временных компонент в кинетику затухания флуоресценции с учетом условия нормировки (сумма всех парциальных концентраций равна единице). Преимуществом данной способа является высокая чувствительность (10^{-7} моль/литр) и

дискриминирующая способность для различных координационных соединений (селективность).

Недостатком этого способа является то, что задача аппроксимации кинетики флуоресцентного отклика многоэкспоненциальной кривой затухания является некорректно поставленной обратной задачей спектроскопии и не допускает получения ее устойчивого решения для числа форм более трех.

В техническом решении (Gabriel et al., 2001) авторы с целью увеличения точности способа прибегают к дополнительному варьированию условий внешней среды (рН) с целью изменения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI), полагая остальные сомножители в амплитуде вклада в кинетику затухания соответствующей компоненты неизменными. Таким образом, число исходных данных (кинетических кривых) становится достаточным для получения устойчивого решения обратной задачи спектроскопии, однако применение подобного подхода требует проведения манипуляций со смесью физико-химических форм урана (в данном случае изменения рН, в общем случае - какого-либо другого фактора, влияющего на распределение форм, например, температуры) и дополнительного оборудования. Кроме того, указанное выше предположение о постоянстве значений фотофизических параметров, от которых, также как и от концентраций форм, зависят амплитуды их вкладов в кинетику затухания флуоресценции, как правило, не выполняется, что приводит к ошибкам в определении концентраций.

Задачей изобретения является разработка нового способа определения парциальных концентраций физико-химических форм урана в их водной смеси.

Техническим результатом данного изобретения является повышение точности определения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI) в их водной смеси без изменения ее параметров путем определения их индивидуальных фотофизических параметров - сечения поглощения и скорости радиационного затухания возбужденного состояния, входящих в предэкспоненциальный множитель (амплитуду) в кинетике затухания флуоресценции, и времени жизни возбужденного состояния, определяющего скорость экспоненциального распада населенности возбужденного состояния.

Поставленная задача решается тем, что в способе определения парциальных концентраций физико-химических форм урана в их водной смеси, включающем облучение объема исследуемой смеси лазерными импульсами, регистрацию сигнала флуоресценции исследуемой водной смеси с последующим определением парциальных концентраций физико-химических форм урана, согласно изобретению, измеряют зависимость интенсивности флуоресценции смеси I от времени t и плотности потока фотонов возбуждающего излучения F , а парциальные концентрации n_i определяют из соотношения, путем решения обратной задачи:

$$I(F, t) = \Pi \sum_{i=1}^N \kappa_i \left(1 - e^{-F \sigma_i \tau_p} \right) n_i e^{-t/\tau_i},$$

где Π - приборный фактор, включающий интенсивность возбуждающего излучения и параметры геометрии лазерного спектрометра,

n_i - парциальная концентрация i -й формы в смеси,

σ_i , κ_i , τ_i , - сечение поглощения, скорость радиационной дезактивации возбужденного состояния и время жизни возбужденного состояния этой формы. При облучении объема исследуемой смеси используют лазерные импульсы длительностью 1-100 нс, при этом

плотность потока фотонов возбуждающего излучения меняют в диапазоне 10^{25} - 10^{27} $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, а интенсивность флуоресценции смеси измеряют для каждого значения задержки относительно лазерного импульса с равномерным шагом по плотности потока фотонов в не менее чем 50 точках. Интенсивность флуоресценции смеси измеряют при различных задержках относительно лазерного импульса, начиная с задержки 200 нс и соотношением сигнал/шум не менее 100 до значений задержек, когда соотношение сигнал/шум падает до 5. Зависимость интенсивности флуоресценции смеси от времени измеряют с шагом не более 100 нс. При решении обратной задачи используют условие нормировки парциальных концентраций.

Технический результат достигается тем, что в способе определения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI) в их водной смеси исследуемый объем облучают наносекундными лазерными импульсами с плотностью мощности (плотностью потока фотонов), изменяющейся в пределах 10^{25} - 10^{27} $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. При этом регистрируют зависимость интенсивности флуоресценции от времени t (с шагом 100 нс) и плотности потока фотонов F возбуждающего излучения. Далее решают обратную задачу спектроскопии, состоящую в определении парциальных концентраций форм урана из значений их вкладов в кинетику затухания флуоресценции при разных значениях F .

Кинетика затухания флуоресцентного отклика смеси комплексов урана (VI), измеряемая системой регистрации после окончания возбуждающего импульса длительностью τ_p , в случае малой плотности мощности возбуждения ($F\sigma\tau_p < 1$) имеет вид

$$I(t) = \sum_{i=1}^N A_i e^{-t/\tau_i} = \Pi \sum_{i=1}^N \sigma_i k_i n_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где N - число физико-химических форм урана (VI) в смеси. A_i - амплитуда вклада i -й формы в кинетику затухания флуоресценции смеси, Π - приборный фактор, включающий интенсивность возбуждающего излучения и параметры геометрии лазерного спектрометра, n_i - парциальная концентрация i -й формы в смеси, σ_i , k_i , τ_i - сечение поглощения, скорость радиационной дезактивации возбужденного состояния и время жизни возбужденного состояния этой формы. С учетом условия нормировки

$$\sum_{i=1}^N n_i = 1, \quad \text{путем решения обратной задачи из (1) можно получить значения парциальных}$$

концентраций в смеси, однако такое решение для числа форм больше трех является неустойчивым (J.Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, 2000), что может привести к значительным ошибкам определения n_i .

В случае больших значений плотности мощности возбуждающего излучения ($F\sigma\tau_p > 1$) зависимость интенсивности флуоресценции смеси физико-химических форм урана от времени t и плотности потока фотонов возбуждающего излучения F определяется выражением

$$I(t) = \tilde{\Pi} \sum_{i=1}^N k_i \left(1 - e^{-F\sigma_i\tau_p} \right) n_i e^{-t/\tau_i}, \quad (2)$$

переходящим при $F\sigma\tau_p \ll 1$ в (1) с учетом нормировки $\tilde{\Pi} = \Pi F\tau_p$. Появление в факторе

перед экспонентой $e^{-t/\tau}$ множителя, зависящего от параметров возбуждающего излучения, аналогично с точки зрения решения обратной задачи появлению в нем множителя $c_i(x)$, описывающего перераспределение парциальных концентраций физико-химических форм урана в смеси под влиянием внешнего фактора x (например, pH [U. Gabriel et al. Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, v.239, 358-368], температуры [Moulin C. et al. Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. Analytical Chemistry, 1995. 67 (2). 348-353] и т.д.). Формальное различие заключается в том, что в случае варьирования внешних условий неизменным полагается множитель $\sigma_i k_i$ в (1), в заявляемом же способе неизменными при изменении плотности потока фотонов лазерного импульса F остаются концентрации n_i , а множитель, в который входят фотофизические параметры σ_i , k_i , форм урана изменяется согласно (2). Таким образом, в заявляемом способе путем измерения не одной, а семейства кинетических кривых в режиме, когда проявляется насыщение флуоресценции, т.е. массива $I(F,t)$, увеличивается устойчивость и, как следствие, точность решения обратной задачи спектроскопии, что позволяет определять парциальные концентрации форм урана (VI) в растворе при их числе три и более.

Технический результат достигается также тем, что значения парциальных концентраций определяют путем решения обратной задачи методом градиентного спуска для матрицы $I(t_M, F_L)$, где M - число измеренных точек по времени в кинетике затухания флуоресценции, полученных при L ($L > N$, где N - число физико-химических форм урана (VI) в смеси) значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения, с учетом условия нормировки парциальных концентраций.

Сущность изобретения поясняется чертежами, где на фиг.1 представлен предпочтительный вариант реализации лазерного спектрометра; на фиг.2 - примеры измеренных зависимостей $I(F,t)$; на фиг.3 - распределение физико-химических форм урана (VI) при условиях, типичных для процесса добычи урана методом подземного выщелачивания; на фиг.4 - зависимость интенсивности флуоресценции смеси форм урана от времени и аппроксимация ее по формуле (1); на фиг.5 - кинетика затухания флуоресценции смеси форм урана (VI) при разных значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения; на фиг.6 - зависимость интенсивности флуоресценции в первой точке этих кинетик затухания флуоресценции от плотности потока фотонов возбуждающего излучения.

На Фиг.1 показан пример импульсного лазерного спектрометра для реализации заявляемого способа, где:

1 - импульсный АИГ:Nd лазер (лазер на основе алюмоиттриевого граната с ионами неодима) с преобразованием частоты излучения в четвертую гармонику (длина волны 266 нм);

2 - блок калиброванного ослабления мощности лазерного излучения на основе ячейки Поккельса;

3 - приемно-передающий оптоволоконный зонд с узлом ввода излучения, в центральную жилу которого заводится возбуждающее излучение, а через остальные жилы осуществляется сбор сигнала флуоресценции образца;

4 - объем с исследуемой смесью форм урана (VI);

5 - система регистрации на основе ПЗС-камеры (камеры на основе прибора с зарядовой связью) с усилителем яркости, стробируемым в наносекундном временном диапазоне (5а), присоединенная к спектральному прибору (полихроматору, 5б);

6 - блок синхронизации, управления, сбора и обработки данных, подающий на усилитель яркости стробирующие импульсы с регулируемой задержкой относительно лазерного импульса для регистрации кинетик затухания флуоресценции $I(t)$ и подающий напряжение на блок ослабителя мощности для получения зависимости $I(F)$;

5 На Фиг.2. показан пример зависимости $I(F,t)$, полученной с помощью лазерного спектрометра для смеси форм урана со следующими характеристиками: $pH=1,5$, полная концентрация урана в исследуемой смеси 10^{-5} моль/л, ионная сила раствора 1 моль/л, полная концентрация фторид-ионов 0.05 моль/л, полная концентрация сульфат-ионов 1 моль/л. Кривые, получаемые при фиксированных значениях F - кинетики затухания флуоресценции смеси, а при фиксированных значениях t - кривые насыщения флуоресценции.

10 На Фиг.3 в качестве примера показано распределение физико-химических форм урана в условиях, типичных для процесса добычи урана методом подземного выщелачивания (построено с помощью программного обеспечения MEDUSA (<http://sites.google.com/site/chemdiagr/>), константы комплексообразования взяты из базы HYDRA, значения концентраций по оси ординат приведены в логарифмическом масштабе).

15 На Фиг.4 приведена кинетика затухания флуоресценции водной смеси физико-химических форм, описанной в Примере реализации заявляемого способа, и аппроксимация ее суммами двух компонент и трех компонент для различных значений параметров аппроксимации.

20 На Фиг.5 приведены кинетики затухания флуоресценции смеси физико-химических форм урана (параметры смеси указаны в Примере) при различных значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения.

25 На Фиг.6. приведена зависимость интенсивности флуоресценции в первой точке кинетических кривых, приведенных на Фиг.5, от плотности потока фотонов возбуждающего излучения.

Осуществление заявленного способа определения парциальных концентраций физико-химических форм урана (VI) в их водной смеси поясняется следующим примером.

30 Определение парциальных концентраций физико-химических форм урана в смеси проводится с использованием лазерного спектрометра, представленного на Фиг.1. Образец, содержащий смесь физико-химических форм урана (VI), при условиях, моделирующих процесс добычи урана методом подземного выщелачивания с использованием раствора серной кислоты ($pH=1,5$, полная концентрация урана в смеси

35 10^{-5} моль/л, ионная сила раствора 1 моль/л, полная концентрация фторид-ионов 0,05 моль/л, полная концентрация сульфат-ионов 1 моль/л, распределение форм приведено на Фиг.3), облучается лазерными импульсами длительностью 10 нс с длиной волны 266 нм, максимальной энергией 1 мДж и плотностью потока фотонов, варьируемой в диапазоне 10^{25} - 10^{27} $см^{-2}с^{-1}$. При этом регистрируется зависимость интенсивности флуоресценции от времени и плотности потока фотонов возбуждающего излучения. Измеренные экспериментальные значения приведены на Фиг.2. При данных условиях парциальные концентрации физико-химических форм в растворе составляют

$$\left[UO_2F_3^- \right] = 2\% , [UO_2SO_4] = 10\% , [UO_2F^+] = 12\% , [UO_2F_2] = 26\% , \left[UO_2(SO_4)_2^{2-} \right] = 50\% .$$

45 На Фиг.4 приведена измеренная зависимость интенсивности флуоресценции от времени для минимального значения плотности потока фотонов возбуждающего излучения и аппроксимация ее суммой двух экспоненциально затухающих слагаемых и трех экспоненциально затухающих слагаемых для двух фиксированных наборов начальных

условий аппроксимации.

Как видно из Фиг.4, аппроксимация кинетики флуоресценции смеси двумя компонентами является недостаточной (восстанавливаются времена 10 и 78 мкс с амплитудами 80% и 20%), аппроксимация же тремя компонентами является
 5 неустойчивой: для наборов времен жизни и амплитуд (2 мкс, 5%; 12 мкс, 70%; 96 мкс, 25%) и (8 мкс, 60%; 20 мкс, 30%; 105 мкс, 10%) аппроксимация дает одинаковую невязку. Таким образом, решение обратной задачи является неустойчивым уже при определении трех компонент в кинетике затухания флуоресценции. Ориентировочные значения времен жизни возбужденного состояния сульфатных комплексов урана можно найти,
 10 например, в [G.Geipel et al. Uranium (VI) sulphate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), Radiochimica Acta, 1996, v.75, 199-204]: $\tau(\text{UO}_2\text{SO}_4)=4$ мкс; $\tau(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-})=11$ мкс, а для фторидных комплексов - в [Z.Fazekas et al., Deactivation and luminescence lifetimes of excited uranyl ion and its fluoro complexes.
 15 Journal of Alloys and Compounds, 1998. v.271, 756-759]: $\tau(\text{UO}_2\text{F}^+)=30$ мкс; $\tau(\text{UO}_2\text{F}_2)=90$ мкс; $\tau(\text{UO}_2\text{F}_3^-)=180$ мкс.

Сопоставление этих данных с восстановленными из кинетики затухания флуоресценции параметрами дает значения парциальных концентраций для комплексов
 20 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] = 70 \pm 20\%$ и $[\text{UO}_2\text{F}_2]=30 \pm 15\%$.

На Фиг.5 приведены кинетики затухания флуоресценции образца, полученные при различных значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения, при этом парциальные концентрации форм для всех кривых одни и те же, а их вклады в кинетику
 25 затухания меняются согласно (2), зависимость интенсивности флуоресценции в первой точки кинетических кривых от плотности потока фотонов возбуждающего излучения F приведена на Фиг.6. Совместная обработка кинетических кривых, измеренных для различных значений F с учетом условия нормировки парциальных концентраций, дает значения $[\text{UO}_2\text{F}_3^-] = 5 \pm 5\%$, $[\text{UO}_2\text{SO}_4]=10 \pm 5\%$, $[\text{UO}_2\text{F}^+]=15 \pm 7\%$, $[\text{UO}_2\text{F}^+]=20 \pm 7\%$,
 30 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] = 50 \pm 10\%$, то есть точность восстановления парциальных концентраций с помощью заявляемого способа значительно превышает точность подхода, оперирующего одной кинетикой затухания флуоресценции смеси.

35 **Формула изобретения**

1. Способ определения парциальных концентраций физико-химических форм урана в их водной смеси, включающий облучение объема исследуемой смеси лазерными импульсами, регистрацию сигнала флуоресценции исследуемой водной смеси с последующим определением парциальных концентраций физико-химических форм
 40 урана, отличающийся тем, что измеряют зависимость интенсивности флуоресценции смеси I от времени t и плотности потока фотонов возбуждающего излучения F, а парциальные концентрации n_i определяют из соотношения, путем решения обратной задачи:

$$45 \quad I(F, t) = \Pi \sum_{i=1}^N k_i \left(1 - e^{-F \sigma_i \tau_p} \right) n_i e^{-t/\tau_i},$$

где Π - приборный фактор, включающий интенсивность возбуждающего излучения и параметры геометрии лазерного спектрометра,

n_i - парциальная концентрация i -й формы в смеси,

σ_i , k_i , τ_i - сечение поглощения, скорость радиационной дезактивации возбужденного состояния и время жизни возбужденного состояния этой формы.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при облучении объема исследуемой смеси используют лазерные импульсы длительностью 1-100 нс, при этом плотность потока фотонов возбуждающего излучения меняют в диапазоне 10^{25} - 10^{27} $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, а интенсивность флуоресценции смеси измеряют для каждого значения задержки относительно лазерного импульса с равномерным шагом по плотности потока фотонов
10 в не менее чем 50 точках.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что интенсивность флуоресценции смеси измеряют при различных задержках относительно лазерного импульса, начиная с задержки 200 нс и соотношением сигнал/шум не менее 100 до значений задержек, когда соотношение сигнал/шум падает до 5.

15 4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что зависимость интенсивности флуоресценции смеси от времени измеряют с шагом не более 100 нс.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что при решении обратной задачи используют условие нормировки парциальных концентраций.

20

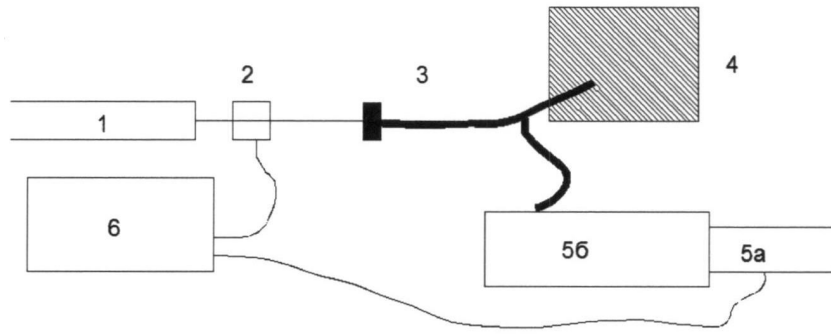
25

30

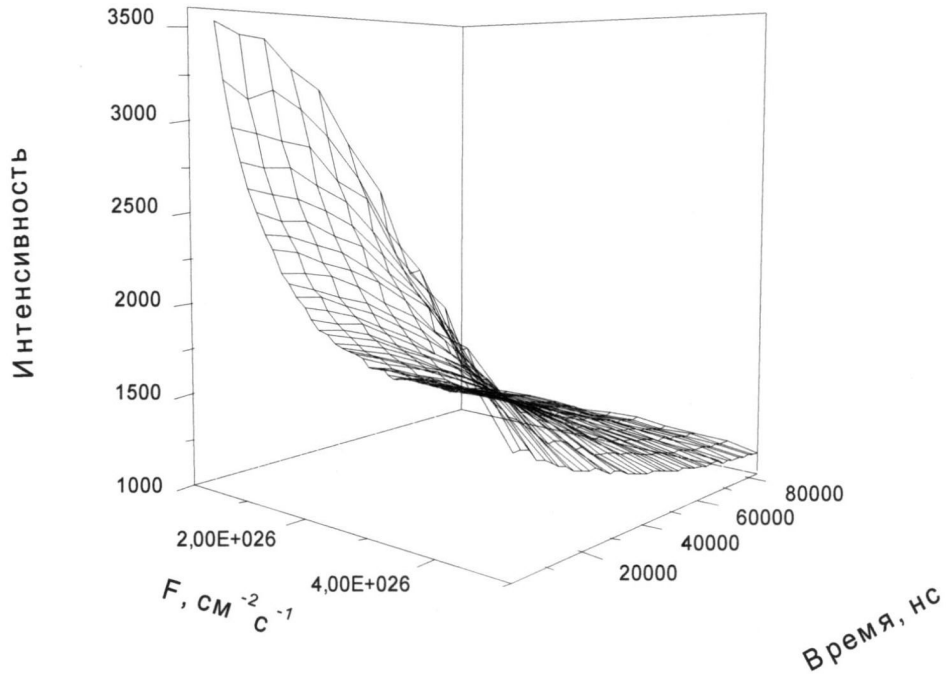
35

40

45



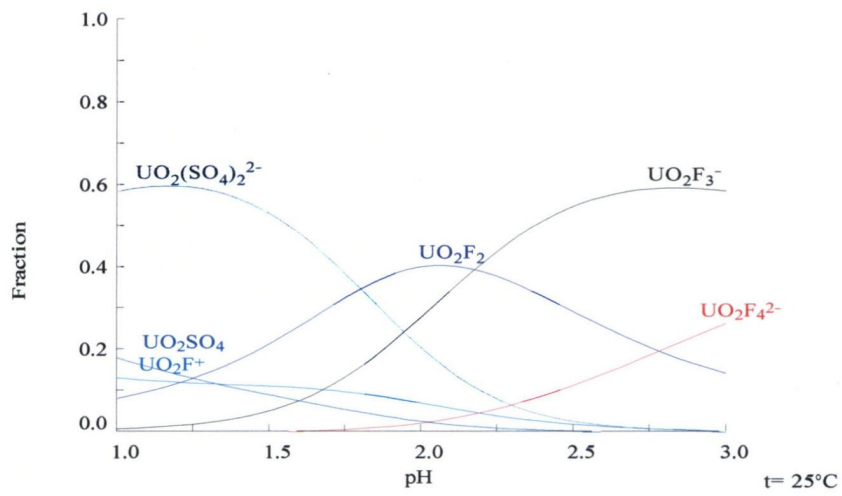
ФИГ.1



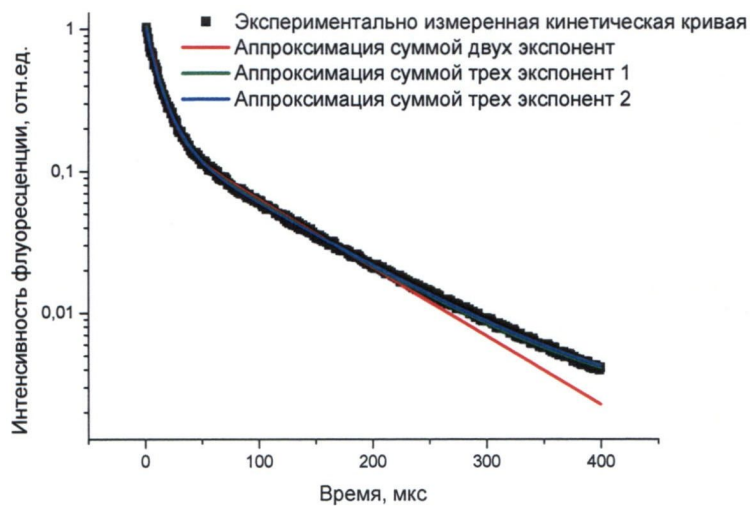
ФИГ.2

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$
 $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \text{ mM}$

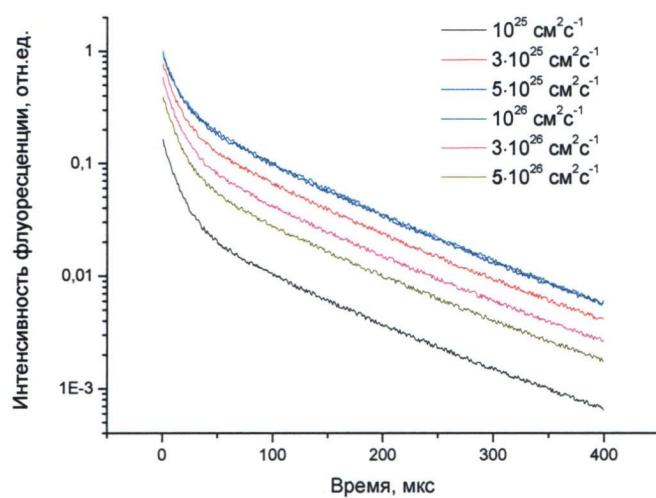
$I = 1.000 \text{ M}$
 $[\text{F}^-]_{\text{TOT}} = 50.00 \text{ mM}$



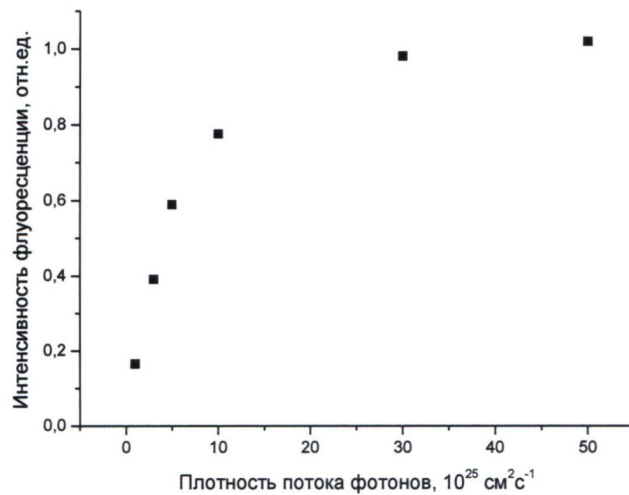
ФИГ. 3



ФИГ.4



ФИГ.5



ФИГ.6